



415545

PATENTE DE INVENCION

L.P. 1080

F. E. 17-6-75

Int. Cl.:	COBF

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE
CLORURO DE VINILO.

Solicitante: LONZA A.G., entidad suiza, residente en Gampel/
Wallis, Basilea, Suiza.

5. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polímeros de cloruro de vinilo transparentes, resistentes al impacto y estables a los agentes atmosféricos, por polimerización de cloruro de vinilo, en caso dado junto con otros monómeros



copolimerizables, en dispersión acuosa según el procedimiento de polimerización en emulsión, en presencia de copolímeros de ésteres de ácido acrílico.

5. Ya es conocido (patente belga nº 770.011) el obtener polímeros del cloruro de vinilo por polimerización de cloruro de vinilo según el procedimiento de polimerización en emulsión en presencia de 2 a 10 % en peso de un polímero de 2-etilhexilacrilato. Los productos así obtenidos muestran, en comparación con aquellos conocidos por el estado de la técnica, una mayor resistencia al impacto y una mejor transparencia.

10. Se ha descubierto ahora que se pueden obtener polímeros del cloruro de vinilo con elevada resistencia al impacto y al mismo tiempo una transparencia mejorada que simultáneamente se pueden destacar por una mejor elaborabilidad, si se emplea un polímero previo que se compone de un copolímero de éster de ácido acrílico con α -metilestireno.

15. El procedimiento de la invención se caracteriza porque se polimeriza cloruro de vinilo o mezclas de monómeros, como mínimo con un 80 % en peso de cloruro de vinilo en presencia de una dispersión de como mínimo un copolímero de un 65 a 95 % en peso de como mínimo un éster de ácido acrílico con 3 a 18 átomos de carbono en el grupo éster y un 35 a 5 % en peso de α -metilestireno, mostrando el copolímero un diámetro medio de partículas, determinado valorimétricamente de 30 a 150 $m\mu$, preferentemente 40 a menos de 120 $m\mu$ y empleándose en tal cantidad de manera que el polímero final contenga un 4 a 20 % en peso de elementos de éster de ácido acrílico.
- 20.
- 25.
- 30.



- Preferentemente se emplean copolímeros de ésteres de ácido acrílico con α -metilestireno que se componen de un 70 a 85 % en peso de como mínimo un éster de ácido acrílico con 3 a 18 átomos de carbono, convenientemente 4 a 8 átomos de carbono, en el grupo éster y un 30 a 15 % en peso de α -metilestireno. Aquí se puede componer el componente éster acrílico en el copolímero de solo un éster de ácido acrílico o de varios ésteres de ácido acrílico diferentes. Tales ésteres de ácido acrílico son, por ejemplo, el propil-, butil-, isobutil-, hexil-, 2-etilhexil-, lauril-, miristil-, estearil-acrilato. Preferentemente se emplean copolímeros que como componente ácido acrílico lleven como mínimo un 90 % en peso de 2-etilhexilacrilato.
15. La cantidad de copolímeros de ésteres de ácido acrílico, que se emplea, se dimensiona de manera que en el producto final se encuentren 4 a 20, preferentemente un 5 a 10 % en peso de unidades de éster de ácido acrílico. Aquí depende la cantidad, dentro de los límites según la presente invención, de la naturaleza del éster de ácido acrílico, de la temperatura de polimerización, del tamaño de las partículas y de la resistencia al impacto con entalladura y transparencia deseados.
20. Los copolímeros de éster de ácido acrílico con α -metilestireno empleados para la aplicación del procedimiento de la invención se emplean en forma de dispersiones acuosas. Se pueden obtener por polimerización en emulsión de los monómeros de partida en presencia de iniciadores hidrosolubles y emulsionantes. El tamaño medio de partícula del copolímero formado se determina,
- 25.
- 30.



por las condiciones de la polimerización en emulsión, de forma en sí conocida.

5. Las dispersiones de copolímero con diferentes diámetros medios de partículas se pueden obtener, por ejemplo, mediante variación de la cantidad de emulsionante empleado. Como emulsionantes entran en consideración, principalmente, las sales de ácidos grasos con una longitud de cadena de 12 a 18 átomos de carbono. Preferentemente se emplean las sales alcalinas o amónicas del ácido laurínico, ácido miristínico, ácido oléico; ácido graso de coco, ácido palmitínico, ácido estearínico y otros. Estos emulsionantes se emplean convenientemente en cantidades de un 2 a 12 % en peso, referido al acrilato monómero.
- 10.
15. Otra posibilidad para influenciar el diámetro de las partículas del polímero consiste en la clase de la adición de los monómeros y/o del emulsionante. Como es sabido se obtienen, por ejemplo, dispersiones más bastas si de la cantidad de emulsionante total solamente se presenta una parte y el resto se agrega en el transcurso de la reacción.
- 20.
25. Si se desean dispersiones de copolímero con diámetros medios de partículas mas bastos, se puede realizar la copolimerización de los ésteres de ácido acrílico con el α -metilestireno en presencia de un latex previamente formado de un homo- o copolímero de éster de ácido acrílico. En este caso se seleccionan las condiciones de polimerización de manera que solamente las partículas de polímero presentado sigan creciendo sin formarse nuevas partículas.
- 30.



5. El diámetro medio de partículas se puede determinar fundamentalmente con ayuda de distintos métodos, tales como por mediación de la dispersión de la luz, con ayuda de una centrífuga de discos o por microscopia electrónica. En este último de los casos se corre peligro de que las partículas de polímero en la preparación de las muestras y/o en la medición, debido a su baja temperatura de plastificación, por aglomeración o fusión varíen en forma tan amplia que ya no sea posible una determinación digna de fiar.

10.

La valoración de jabón ha demostrado ser especialmente adecuada debido a su sencillez. Este método es conocido y ya ha sido empleado por varios autores (Houbert-Weyl XIV/L, pág. 369). Se basa en la determinación de la superficie de partículas específica de la dispersión investigada. Si se determina con "d" el diámetro medio de partícula en μ y con "E" la cantidad de emulsionante que es necesaria para cubrir 1 g. del polímero con una capa monomolecular de emulsionante y se supone para el peso específico del poliacrilato o bien copolímero de éster de ácido acrílico el valor 1,00, entonces se obtiene según Jacobi, Angew. Chemie 64, 539-543 (1962) la relación

15.

20.

25.
$$d = \frac{9,4}{E}$$

para la titración con mersolato K 30.

La polimerización del cloruro de vinilo (injerto), en caso dado junto con otros monómeros copolimerizables, se efectúa en emulsión acuosa, preferentemente a temperaturas de 50 a 70° C. Como monómeros copolimeri-

30.

415545



- 6 -

- zables que se pueden emplear junto con el cloruro de vinilo, entran especialmente en consideración las α -olefinas, por ejemplo, etileno, propileno, 1-butileno, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, principalmente el éster de vinilo, especialmente con 4-20 átomos de carbono, tal como el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo y otros, además también el éster de ácido acrílico con 1-18 átomos de carbono en el grupo alquilo, ó diésteres de ácido maléico ó fumárico con 1-12 átomos de carbono en el grupo alquilo, éteres insaturados, tales como los alquilviniléteres, especialmente con 3-20 átomos de carbono, por ejemplo, metil-, etil-, butil-, isobutil-, lauril-, cetil-, estearilviniléter ó el isopropenilmetil- ó -etiléter. Las α -olefinas y los ésteres de ácido carboxílico insaturados se emplean preferentemente en cantidades de un 3-20 % en peso, los éteres insaturados en cantidades de un 1-15 % en peso.

- Como emulsionantes entran principalmente en consideración los emulsionantes anionactivos, tales como, por ejemplo, las sales de ácido carboxílico, los alquil-sulfatos, los alquil- ó bien alquilarilsulfonatos. Preferentemente se emplean las sales de ácidos grasos con una longitud de cadena de 12 - 18 átomos de carbono, principalmente las sales alcalinas ó amónicas del ácido laurínico, ácido miristínico, ácido oléico, ácido graso de coco, ácido palmitínico, ácido estearínico y otros. Estos emulsionantes se emplean convenientemente en cantidades de un 0,05 a 1 %, referido a los monómeros.

- Como catalizadores se emplean los formadores de radicales hidrosolubles, tales como peróxidos, persulfatos, compuestos azóicos, compuestos Redox. La cantidad



se encuentra ventajosamente en un 0,05 a 0,5 % en peso, referido al cloruro de vinilo.

5. La polimerización se puede efectuar en presencia de reguladores de la polimerización. Como reguladores de la polimerización se emplean mercaptanos y hidrocarburos halogenados insaturados. La cantidad del regulador a emplear depende de su clase y del valor K a graduar. Por ejemplo el dodecilmercaptano se emplea en cantidades de un 0,01 a 0,2 % en peso, referido al cloruro de vinilo.
10. El tricloroetileno, 1,2-dicloroetileno o el bromoformo se emplean en cantidades de un 0,1 a 5 %. Preferentemente el valor K de los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos deberá ascender aproximadamente a 60 - 75.

15. La polimerización se realiza presentando en una caldera de presión, que permita una mezcla por agitación, por ejemplo, en una caldera de presión dotada de un agitador, la dispersión acuosa del copolímero de éster de ácido acrílico junto con el catalizador, el emulsionante y en caso dado el regulador y dosificándose el cloruro de vinilo monómero, en caso dado, junto con otros monómeros copolimerizables, y polimerizando a una temperatura de reacción dada.
- 20.

25. El procedimiento de la invención se puede realizar empleando una presión de trabajo de un 65 a 99 %, preferentemente un 75 a 99 % de la presión de saturación del cloruro de vinilo o de la mezcla de monómeros a la temperatura de polimerización correspondiente. El cloruro de vinilo monómero está aquí en parte disuelto en la fase acuosa, en parte absorbido en el polímero ya formado
30. y en su última parte en estado gaseoso; nunca está, sin



embargo, presente en forma líquida en el recinto de reacción.

5. La presión de trabajo se puede mantener entonces mediante alimentación continua o casi continua de cloruro de vinilo en el grado que sea consumido por la polimerización.

10. Esta alimentación ulterior de cloruro de vinilo se puede efectuar también, por ejemplo, poniendo el recinto de gas de la caldera de polimerización en conexión con el recinto de gas de un recipiente de almacenamiento en el cual se mantiene cloruro de vinilo monómero, en caso dado, después de agregar un inhibidor de polimerización no volátil, a una temperatura tal de manera que la presión que se forma sea justamente suficiente para

15. oompensar la presión de trabajo prescrita en el recinto de reacción. El cloruro de vinilo se puede bombear en forma líquida continuamente; en una forma de ejecución preferente de la invención se dosifica cloruro de vinilo líquido en porciones tan pequeñas de manera que la presión

20. en el recinto de reacción se mantenga casi constante, es decir, que prácticamente oscile en menos de 0,2 atmósferas alrededor del valor prescrito. Debido a la depresión existente en el recinto de reacción se evapora el cloruro de vinilo líquido alimentado inmediatamente al llegar al

25. recinto de reacción, de manera que ningún cloruro de vinilo puede llegar en forma líquida a los centros de polimerización.

30. Los monómeros copolimerizables con el cloruro de vinilo se pueden agregar bien en forma de una mezcla con el cloruro de vinilo o por separado. En este último



de los casos se pueden presentar en su totalidad o solo en parte y dosificar el resto en forma continua o por etapas en el transcurso de la polimerización.

5. Terminada la polimerización se elabora el polímero en forma conocida, por ejemplo, por coagulación bajo adición de electrolitos, separación del suero de polimerización por centrifugación, lavado y secado en secador de tambor, o por secado por pulverización o por pulverización sobre secadores de cilindros.
10. Los productos de cloruro de polivinilo obtenidos según la presente invención muestran por lo general una mejor transparencia y/o una mejor resistencia al impacto que los correspondientes productos que se han obtenido según el procedimiento hasta ahora usual por polimerización del cloruro de vinilo en presencia de polímeros de ésteres del ácido acrílico sin α -metilestireno. Esto se desprende claramente de las curvas en la figura en la que la resistencia al impacto con entalladura se indica en kpcm/cm^2 como función del enturbiamiento de placas prensadas de 1 mm, en %. Aquí significa PEHA hexilacrilato polietílico, Poly (EHA-co- α Ms) un copolímero de hexilacrilato-2-etílico y α -metilestireno y poly (BA-co- α MS) un copolímero de butilacrilato y α -metilestireno. La curva I (círculos vacíos) corresponde a polímeros de cloruro de vinilo que han sido obtenidos en presencia de un 3 a 10 % en peso de hexilacrilato polietílico con diferentes tamaños de partícula entre unos 25 μ y unos 140 μ . Los polímeros de cloruro de vinilo obtenidos según la presente invención se encuentran en la curva II. En
15. comparación con los productos de la curva I hasta ahora
- 20.
- 25.
- 30.



5. usuales muestran, bien con igual resistencia al impacto con entalladura (rectas horizontales) un enturbiamiento en aproximadamente un 50 a 75 % menor o con igual enturbiamiento (rectas verticales) unos valores de resistencia al golpe con entalladura que pueden representar de 2 a 5 veces.

10. Además, según una forma de ejecución especial de la invención, según la cual la presión de trabajo se encuentra por debajo de la presión de saturación del cloruro de vinilo, como arriba indicado, se obtienen polímeros que adicionalmente muestran las siguientes propiedades interesantes. A pesar de tener en la mayoría de los casos mayores valores K según Fikentscher, se miden en el plastógrafo según Brabender unos pares de torsión que son inferiores o como máximo iguales a como para los productos conocidos; esto significa que gracias a la recepción de fuerza mas reducida la elaborabilidad es mas fácil.

15. Finalmente se pueden flexionar las placas que se fabricaron de este material varias veces en 180° en vaivén sin que muestren señales de rotura.

20.

Gracias a su excelente resistencia al impacto, transparencia y resistencia a los agentes atmosféricos se pueden emplear los polímeros de la presente invención para la obtención de productos transparentes o translúcidos, tales como placas, tubos, perfiles, etc. por extrusión, colada por inyección, calandrado, etc. y suministrar valiosos materiales de construcción.

25.

Ejemplos

30. 1. Obtención de copolímeros de éster de ácido acrílico
α -metilestireno



(Dispersión previa)

- Se calentaron, en un dispositivo agitador de 12 litros de capacidad, de acero inoxidable, agua desalada, ácido laurínico (LS), lejía sódica y persulfato potásico (KPS), en las cantidades indicadas en la tabla 1, bajo agitación, a la temperatura de polimerización de 55 o bien 70° C. Después de evacuar repetidas veces e introducir nitrógeno a presión, para enjuagar el mecanismo agitador, se introdujeron finalmente a presión 2 atmósferas de nitrógeno. Al alcanzarse la temperatura de polimerización se bombearon 100 g. de mezcla de monómeros (dispersión previa A a K) en el plazo de dos minutos. Después de 10 minutos se bombeó el restante monómero en el plazo de 2 horas. Después de una duración de la reacción de 4 horas se ventiló y se enfrió. El tamaño medio de partículas se determinó por valoración de jabón con emulsionante K 30 (Bayer).

- Los ejemplos siguientes muestran la obtención de polímeros de cloruro de vinilo en presencia de dispersiones de copolímeros de éster de ácido acrílico - α - metilestireno según la tabla 1.

Tabla 1

Dispersión previa	Agua g	LS g	NaOH 10 n ml	KPS g	EHA g	BA g	α MS g	Temperatura °C	Diámetro de partícula medio	Composición del copolímero		
										EHA	BA	α MS
A	5900	60	30	5	1000		100	55	40	90,9		9,1
B	5700	60	30	5	1000		200	55	46	83,3		16,7
C	5600	60	30	5	1000		300	70	40	76,9		23,1
D	5900	60	30	5	1000		350	70	45	74,1		25,9

415545



Tabla 1 (continuación)

Dispersión previa	Agua g	LS g	NaOH 10 n ml	KPS g	EHA g	BA g	α MS g	Temperatura °C	Diámetro de partícula medio	Composición del copolímero		
										EHA	BA	α MS
E	5650	30	15	5	1000		300	70	68	76,9		23,1
F	5650	30	15	5		1000	300	70	58		76,9	23,1
G	5660	22	11	5		1000	300	70	96		76,9	23,1
H	5670	18	9	5		1000	300	70	117		76,9	23,1
J	5680	15	8	8		1000	300	70	143		76,9	23,1
K	5650	30	15	5	600	400	300	70	61	46,2	30,7	23,1
V	6000	60	30	5	1000			55	43	100,0		
W	5950	30	15	5	1000			70	60	100,0		

LS = ácido laurínico
 KPS = disulfato de peróxido potásico
 α MS = α -metilestireno
 BA = n-butilacrilato
 EHA = hexilacrilato etílico

2. En un autoclave provisto de agitador, de 12 litros de capacidad, de acero inoxidable, se introdujeron agua desalada, ácido laurínico, lejía sódica y disulfato de peróxido potásico en las cantidades indicadas en la tabla 3 y se calentó a la temperatura de polimerización de 59° C. Durante el calentamiento se introdujo la correspondiente dispersión del copolímero de hexilacrilato de etilo - α -metilestireno (dispersión previa) (cantidad según la tabla 2). Después se evacuó el autoclave y se enjuagó por repetida introducción a presión de cloruro
- 5.
- 10.

415545



5. de vinilo y evacuación. Después de alcanzar la temperatura de polimerización se introdujo a presión la cantidad indicada de cloruro de vinilo. Se dejó reaccionar bajo agitación hasta 4 atmósferas; se evacuó y se enfrió. La dispersión contenía 23 - 25 % en peso de materia sólida. El polímero se aisló en la forma usual por coagulación con electrolito.

10. Como comparación se polimerizó cloruro de vinilo en presencia de dispersiones de homopolímero de hexilacrilato de etilo (ensayos 5, 12, 13, 14), o bien sin dispersión de polímeros de éster de ácido acrílico (ensayo 6).

15. Mediante laminación de mezclas de 60,5 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, 1 parte en peso de estabilizador tioestannoso orgánico y 1 parte en peso de lubricante durante 10 minutos a 180° C en un laminador mezclador y prensado a 180° C se prepararon placas de 1 mm y 4 mm de espesor. La resistencia al impacto con entalladura de barras normalizadas pequeñas se midió según DIN 53453, el punto de plastificación Vicat según DIN 53460. El enturbiamiento se midió con el "Haze"-metro de la firma Evans Electroelenium Ltd. el Halstead (Inglaterra) según ASTM D 1003-61.

20. Como "Haze" o enturbiamiento se denomina la proporción entre la luz dispersada T_d al pasar a través de la muestra y la luz que pasa sin dispersar T_t . La indicación se efectúa en %.

$$\text{Enturbiamiento} = \frac{T_d}{T_t} \cdot 100 (\%)$$



5. Para comprobar la elaborabilidad se amasó una mezcla de 57 partes en peso de polímero de cloruro de vinilo, 2,3 partes en peso de estabilizador de bario-cadmio y 0,7 partes en peso de lubricante en el amasador medidor Tipo 50 de un plastógrafo Tipo Pl 3 S de la firma Brabender en Duisburg (Alemania) a 180° C y con 40 revoluciones por minuto. Como medida de la elaborabilidad se tomó el par de torsión mas bajo, en kp, que se alcanzó una vez efectuada la gelificación y que depende la viscosidad de fusión de la masa.

10.

Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2

Ensayo Nº	Dispersión previa			Agua g	LS g	NaOH l n ml	KPS g	VC g	Temperatura °C
	Nº	Diámetro de partí- cula m μ	g						
01	A	40	710	5360	6	35	5	1900	59
02	B	46	700	5380	6	35	2	1880	59
03	C	40	700	5400	6	35	2	1870	59
04	D	45	735	5360	6	35	2	1870	59
05	V	43	700	5350	6	35	4	1900	59
06	-	-	0	6000	12	60	6	2000	59
07	E	68	560	5500	8	45	2	1900	59
08	E	68	700	5400	6	35	2	1870	59
09	E	68	980	5150	8	45	2	1820	59
10	E	68	1190	5000	8	45	2	1780	59
12	W	60	560	5470	9	50	2	1900	59
13	W	60	700	5450	9	50	2	1900	59
14	W	60	910	5170	8	45	2	1870	59

LS = ácido laurínico KPS = disulfato de peróxido potásico



Ensa- yo Nº	Contenido en		Valor K	Enturbia- miento placa de 1 mm %	Par de tensión según Braben- der mkp	Resisten- cia al impacto con enta- lladura ² kpcm/cm ²	Vi- cat °C
	EHA %	αMS %					
01	5,7	0,6	68,5	10	3,4	9,8	75
02	5,8	1,2	71,1	7	3,4	15,2	74
03	6,0	1,8	68,7	4	3,4	8,7	75
04	6,4	2,1	67,6	3	3,4	8,8	75
05	5,6	0,0	67,4	16	3,2	8,8	75
06	0,0	0,0	65,0	4	n.b.	3,2	75
07	4,7	1,4	68,8	4	3,3	9,0	75
08	6,0	1,8	69,7	6	3,3	12,5	75
09	8,2	2,5	70,4	11	3,4	24,7	75
10	10,5	3,2	70,7	14	3,4	34,8	75
12	5,4	0,0	66,6	18	3,0	10,6	75
13	6,6	0,0	65,6	21	3,0	14,2	75
14	8,0	0,0	66,4	40	3,0	17,2	75

EHA = hexilacrilato de etilo αMS = α -metilestireno

3. Se repitieron los ensayos según la presente invención 07 y 08 y los ensayos comparativos 12 y 13 del ejemplo 2, pero con una temperatura de polimerización de 53° C ó bien 67° C en lugar de 59°, ó bajo adición de aproximadamente un 1 % en peso (calculado sobre el cloruro de vinilo) de tricloroetileno.

Las condiciones de polimerización y los resultados figuran en la tabla 3,

4. Bajo presentación de dispersiones de copolímeros de ácido acrílico -n- butiléter y α-metilestireno se polimerizó cloruro de vinilo como en el ejemplo 2 a



59° C. Las cantidades empleadas y los resultados figuran en la tabla 4.

5. Se repitieron los ensayos del ejemplo 4, pero con una dispersión de un copolímero de aproximadamente un 31 % en peso de n-butilacrilato, aproximadamente un 46 % en peso de hexilacrilato 2-hexílico y aproximadamente un 23 % en peso de α -metilestireno. En la tabla 5 se indican las cantidades empleadas y los resultados.

Tabla 3

Ensa yo Nº	Dispersión previa			Agua g	LS g	NaOH l n ml	KPS g	Tri g	VC g	Tempe- ratura °C
	Nº	Diámetro de partí- culas μ	g							
15	E	68	560	5450	9	50	2		1900	53
16	E	68	700	5400	9	50	2		1870	53
17	W	60	700	5550	9	50	2		1900	53
18	E	68	560	5450	9	50	1		1900	67
19	E	68	700	5380	9	50	2		1870	67
20	W	60	700	5550	9	50	2		1900	67
21	E	68	560	5400	9	50	2	20	1900	59
22	E	68	700	5370	9	50	2	20	1870	59
23	W	60	560	5470	10	55	2	20	1920	59
24	W	60	700	5550	9	50	2	20	1900	59

LS = ácido laurínico

KPS = disulfato de peróxido potásico

Tri = tricloroetileno



Ensa yo Nº	Contenido en		Valor K	Enturbia miento placa de 1 mm %	Par de torsión según Braben- der mkp	Resistencia al impacto con entalla dura kpcm/cm ²	Vicat °C
	EHA %	α MS %					
15	5,0	1,5	74,2	3	3,6	11,6	75
16	5,9	1,8	73,1	4	3,5	13,6	75
17	6,1	0,0	71,4	18	3,5	15,4	70
18	4,6	1,4	63,4	4	2,5	4,5	75
19	6,2	1,9	64,2	6	2,5	6,7	73
20	5,9	0,0	59,7	26	2,5	8,6	74
21	4,9	1,5	61,6	5	2,3	4,5	74
22	6,0	1,8	62,9	7	2,4	5,0	74
23	5,1	0,0	58,2	25	2,4	4,1	74
24	6,0	0,0	59,2	38	2,5	6,6	74

EHA = hexilacrilato de etilo α MS = α -metilestireno

Tabla 4

Ensa yo Nº	Dispersión previa			Agua g	LS g	NaOH l n ml	KPS g	VC g	Tempera tura °C
	Nº	Diámetro de partí culas m/μ	g						
31	F	58	700	5380	9	50	2	1870	59
32	F	58	910	5210	8	45	2	1830	59
33	F	58	1180	5000	7	40	2	1780	59
34	F	58	1960	4480	4	25	2	1640	59
35	G	96	560	5480	10	55	2	1900	59
36	G	96	700	5380	10	55	2	1870	59



Tabla 4 (continuación)

Ensayo Nº	Dispersión previa			Agua g	LS g	NaOH ml	KPS g	VC g	Temperatura °C
	Nº	Diámetro de partículas m μ	g						
37	G	96	910	5200	9	55	2	1830	59
38	G	96	1180	5000	8	45	2	1780	59
39	H	117	560	5490	10	55	2	1900	59
40	H	117	910	5210	9	50	2	1830	59
41	H	117	1190	5000	8	45	2	1780	59
42	H	117	1960	4480	4	25	2	1640	59
43	J	143	560	5490	10	55	2	1900	59
44	J	143	700	5380	8	45	2	1870	59
45	J	143	910	5210	9	50	2	1830	59
46	J	143	1190	5000	8	45	2	1780	59

LS = ácido laurínico KPS = disulfato de peróxido potásico

Ensayo Nº	Contenido en		Valor K	Enturbiamiento placa de 1 mm %	Par de torsión según Brabender mkg	Resistencia al impacto con entalladura ₂ Kocm/cm ²	Vicat °C
	BA	MS					
31	5,9	1,7	70,6	3	3,4	4,2	74
32	7,7	2,3	70,9	3	3,2	5,1	74
33	9,6	2,9	72,4	4	3,3	7,3	74
34	17,1	5,1	74,8	10	3,2	48,0	67
35	5,8	1,7	68,7	3	3,1	4,5	75
36	6,5	1,9	68,8	3	3,1	7,0	74
37	7,5	2,2	70,2	5	3,2	7,9	74



Ensa- yo Nº	Contenido en		Valor K	Enturbia- miento placa de 1 mm %	Par de torsión según Braben- der mkp	Resisten- cia al impacto con enta- lladura ² kpcm/cm ²	Vicat °C
	BA	α MS					
38	10,1	3,0	71,2	10	3,2	19,7	73
39	5,3	1,6	68,1	4	2,9	7,8	74
40	7,7	2,3	70,9	8	3,0	13,1	73
41	9,9	3,0	71,4	14	2,9	27,0	73
42	15,9	4,8	79,3	19	2,8	50,5	67
43	4,9	1,4	67,9	7	2,9	9,8	75
44	6,4	1,9	68,5	9	2,9	12,6	74
45	7,4	2,2	68,7	10	2,9	18,0	73
46	9,6	2,9	70,7	12	2,8	29,0	72

BA = n-butilacrilato α MS = α -metilestireno

Tabla 5

Ensa- yo Nº	Dispersión previa			Agua g	LS g	NaOH l n ml	KPS g	VC g	Tempe- ratura °C
	Nº	Diámetro de partícu- las m/u	g						
51	K	61	560	5480	10	55	2	1900	59
52	K	61	700	5380	9	50	2	1870	59
53	K	61	910	5210	8	45	2	1830	59
54	K	61	1180	5000	7	40	2	1780	59
55	K	61	1960	4480	4	25	2	1640	59

LS = ácido laurínico KPS = disulfato de peróxido potásico

415545



Ensayo Nº	Contenido en			Valor K	Enturbiamiento placa de 1 mm %	Par de torsión según Brabender mkp	Resistencia al impacto con entalladura ² kpcm/cm ²	Vicat °C
	EHA %	BA %	αMS %					
51	3,1	2,1	1,5	69,0	3	3,1	6,7	75
52	3,7	2,5	1,8	69,4	4	3,1	10,6	75
53	4,4	3,0	2,2	69,5	6	3,1	13,7	75
54	5,7	3,8	2,9	71,2	8	3,1	18,9	74
55	10,9	7,3	5,5	74,0	14	2,9	48,0	68

EHA = hexilacrilato de etilo
 BA = n-butilacrilato αMS = α-metilestireno

6. En un autoclave provisto de agitador de 12 litros de capacidad de acero inoxidable se introdujeron 5280 g. de agua desalada, 6 g. de ácido laurínico, 35 cc de solución normal de hidróxido sódico, 5 g. de disulfato de peróxido potásico y 700 g. de la dispersión B del ejemplo 1, bajo agitación a 50° C. El autoclave se evacuó y se enjuagó mediante repetida introducción a presión de cloruro de vinilo y evacuación, después se calentó a 59° C. Con una temperatura del autoclave de 59° C se agregó tanto cloruro de vinilo de manera que la presión ascendiese a 8,0 atmósferas. Ulterior cloruro de vinilo se bombeó a presión casi constante a la masa, según se consumía, en porciones de 10 a 20 g. Después de un consumo total de 1900 g. de cloruro de vinilo se dejó terminar de reacción hasta unas 4 atmósferas, se evacuó el cloruro de vinilo sin reaccionar y se enfrió. El polímero se
- 5.
- 10.
- 15.



aisló en la forma usual mediante precipitación con electrolito.

En comparación con un polímero que se preparó con el mismo preparado, pero bajo adición de todo el cloruro de vinilo ya al principio de la polimerización, es decir, a la presión de saturación del cloruro de vinilo (unas 9,1 atmósferas), se hallaron los siguientes resultados:

	Ensayo N°	61	02
10.	Presión de polimerización (atm)	8,0	9,1
	Contenido en hexilacrilato de 2-etilo %	6,1	5,8
	Contenido en α -metilestireno	1,2	1,2
	Valor K	73,3	71,1
15.	Par de torsión según Brabender (mkp)	2,7	3,4
	Enturbiamiento, placa de 1 mm(%)	4	7
	Resistencia al impacto con entalladura (kpcm/cm ²)	12,9	15,2
	Vicat, °C	72	74

20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

25.

También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Suiza, con fecha 8 de junio de 1972, bajo el número 8491/72; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esen-

30.

415545



- 22 -

cia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE CLORURO DE VINILO; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la obtención de polímeros de cloruro de vinilo, transparentes, resistentes al impacto y estables a los agentes atmosféricos, por polimerización de cloruro de vinilo, en caso dado junto con otros monómeros copolimerizables en dispersión acuosa,
10. según el procedimiento de polimerización en emulsión en presencia de copolímeros de ésteres de ácido acrílico, caracterizado porque se polimeriza cloruro de vinilo o mezclas de monómeros como mínimo con un 80 % en peso de cloruro de vinilo en presencia de una dispersión de como
15. mínimo un copolímero de un 65 a 95 % en peso de como mínimo un éster de ácido acrílico con 3 a 18 átomos de carbono en el grupo éster y un 35 a 5 % en peso de α -metil-
20. estireno, mostrando el copolímero un diámetro medio de partículas, determinado valorimetricamente, de 30 a menos de 150 μ y empleándose en una cantidad de manera que el polímero final contenga de 4 a 20 % en peso de elementos éster de ácido acrílico.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean tales cantidades de copolímeros de ésteres de ácido acrílico de manera que el polímero final contenga un 5 a 10 % en peso de elementos de éster de ácido acrílico.
30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como copolímeros de ésteres de ácido acrílico se emplean copolímeros de un 70 a 85 % en -

MA

415545



peso de como mínimo un éster de ácido acrílico con 3 a 18 átomos de carbono en el grupo éster y un 30 a 15 % en peso de α -metilestireno.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 3, caracterizado porque se emplean copolímeros de ésteres de ácido acrílico que como componente éster de ácido acrílico contienen como mínimo un éster de ácido acrílico con 4 a 8 átomos de carbono en el grupo éster.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 4, caracterizado porque se emplean copolímeros de éster de ácido acrílico que están constituidos de dos ésteres de ácido acrílico diferentes y de α -metilestireno.

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se emplean copolímeros de éster de ácido acrílico que como componente éster de ácido acrílico contienen como mínimo un 90 % en peso de hexil-acrilato de 2-etilo.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización en emulsión del cloruro de vinilo o de la mezcla de monómeros se efectúa a temperaturas de 50 a 70° C.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza una mezcla de monómeros de un 80 a 97 % en peso de cloruro de vinilo y un 20 a 3 % en peso de α -olefinas.

30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza una mezcla de monómeros de un 80 a 97 % en peso de cloruro de vinilo y un 20 a 3 % en peso de éster de ácido carboxílico insaturado.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1,

Handwritten signature or initials.



caracterizado porque se polimeriza una mezcla de monómeros de un 85 a 99 % en peso de cloruro de vinilo y un 15 a 1 % en peso de alquilviniléter.

5. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de sales de ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono en la molécula como emulsionantes en cantidades de un 0,05 a 1 % en peso, referido al cloruro de vinilo.
10. 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de reguladores de la polimerización.
15. 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque se trabaja en presencia de mercaptanos como reguladores en cantidades de un 0,01 a 0,2 % en peso, referido al cloruro de vinilo.
20. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 12, caracterizado porque se trabaja en presencia de hidrocarburos halogenados saturados y/o insaturados, como reguladores, en cantidades de un 0,1 a 5 % en peso, referido al cloruro de vinilo.
25. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado porque como catalizadores se emplean formadores de radicales hidrosolubles.
30. 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polimerización se efectúa a presiones absolutas que ascienden a un 65 a 99 % de la presión de saturación del cloruro de vinilo o de la mezcla de monómeros bajo la correspondiente temperatura de polimerización y bajo las condiciones de polimerización en

415545



emulsión.

17.- Procedimiento para la obtención de polí-
meros de cloruro de vinilo, tal y como queda sustancial-
mente descrito en la presente Memoria.

5.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

11 SET. 1973

Madrid,

LONZA A.G.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
p. Firmado: L. Goala Fernández